

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND 5

REC'D 17 FEB 1998

WIPO PCT

Bescheinigung**PRIORITY DOCUMENT**

Die Kalle Nalo GmbH in Wiesbaden/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Eßbare Formkörper, insbesondere Flach- und Schlauchfolien"

am 7. Februar 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole B 29 C, A 22 C und C 08 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 10. September 1997
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Hoß

Aktenzeichen: 197 04 737.8

Eßbare Formkörper, insbesondere Flach- und Schlauchfolien

Die Erfindung betrifft eßbare Formkörper auf der Basis von plastifizierbaren Biopolymeren, seinen Spaltprodukten oder Derivaten und/oder synthetischen Polymeren aus natürlichen Monomeren. Sie werden hauptsächlich als Verpackungsfolien und Wursthüllen eingesetzt.

Als eßbare Wursthüllen haben sich bisher neben den Naturdärmen (für Bockwürste vor allem Schafsaitlinge) nur Folien und Schläuche aus Kollagen bewährt (DE-B 17 92 627 und US-A 3 535 125). Eßbare Hüllen auf der Basis von Calcium-alginat (DE-B 12 13 211) haben sich nicht durchsetzen können.

Eßbare Kollagen-Folien und -Schläuche werden nach einem sehr aufwendigen und umweltbelastenden Verfahren aus Rinderhäuten hergestellt. Die Häute werden mit Säuren (z. B. Milchsäure) bis zu den Fibrillen aufgeschlossen; die hochviskose Masse wird extrudiert und mit gasförmigem NH_3 oder mit NH_4OH langsam und kompakt ausgefällt und verfestigt. Beim Trocknen erfolgt dann eine Vernetzung (Härtung), die die Produkte so weit verfestigt, daß sie den Brühprozeß ohne wesentlichen Verlust an mechanischer Stabilität überstehen.

Es ist dagegen nicht gelungen, den Würstchenhüllen auf Alginatbasis die notwendige Stabilität zu verleihen. Bei diesen Hüllen wird durch die Einwirkung des Bräts und der Lake das schwerlösliche Calciumsalz allmählich in das leichtlösliche Natriumsalz der Alginsäure umgewandelt. Die Hüllen verlieren dadurch ihre Festigkeit.

Aufgabe der Erfindung war es, eßbare Formkörper, insbesondere Flach- und Schlauchfolien, zur Verfügung zu stellen, die die oben beschriebenen Nachteile nicht mehr aufweisen. Sie sollen zudem auf einfache, preisgünstige und umweltfreundliche Weise aus natürlichen Rohstoffen herstellbar sein. Für die Verwendung als Wursthüllen sollen die Schlauchfolien zudem die erforder-

lichen Gebrauchseigenschaften besitzen. Außer den mechanischen-, Quell- und Schrumpfeigenschaften gehören dazu vor allem eine ausreichende Thermo-, Brüh- und Hydrolysestabilität. Das bedeutet, sie müssen auch gegenüber dem zum Brühen verwendeten heißen Wasser oder Heißdampf
5 ausreichend beständig sein.

Gelöst wird die Aufgabe durch das Bereitstellen eines eßbaren Formkörpers in Gestalt einer Flach- oder Schlauchfolie auf der Basis von plastifizierbaren Biopolymeren bzw. seinen Spaltprodukten oder Derivaten und/oder synthetischen
10 Polymeren aus natürlichen Monomeren, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er nach einem Verfahren mit den folgenden Stufen hergestellt ist:

- a) Vermischen der Biopolymere, seiner Spaltprodukte oder Derivate und/oder der synthetischen Polymere mit mindestens einem eßbaren
15 Weichmacher, mindestens einem Gleitmittel und mindestens einem Vernetzungsmittel,
- b) Aufschmelzen des so erhaltenen Gemisches zu einer thermoplastischen Masse,
- c) Extrudieren dieser Masse und
- 20 d) Kalandrieren und/oder Verstrecken oder Blasverformen des bei der Extrusion erhaltenen Produkts zu dem eßbaren Formkörper.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden zunächst die Biopolymere, die Spaltprodukte davon und/oder die synthetischen Polymere mit dem Weich-
25 macher und dem Gleitmittel vermischt und zu einer thermoplastischen Masse verarbeitet. Erst anschließend wird diese Masse mit dem Vernetzungsmittel vermischt und extrudiert.

Der eßbare Formkörper kann auch eine andere Gestalt als die einer Flach- oder Schlauchfolie haben. An die Stelle der Stufe d) oder zu dieser Stufe hinzu
30 treten dann gegebenenfalls andere Formgebungsverfahren, wie Spritzgießen

oder Tiefziehen. Ein Beispiel für einen derart hergestellten Formkörper ist eßbares Geschirr.

Die Verfahrensstufen c) und d) müssen nicht unmittelbar aufeinander folgen.

5 Es ist auch möglich, die extrudierte Masse zwischenzeitlich zu lagern, z. B. in Form eines Granulats. Soweit für den jeweiligen Verwendungszweck wünschenswert oder erforderlich, können die erfindungsgemäßen Flachfolien oder Schläuche noch teilweise oder vollständig thermofixiert werden.

10 Je nach Form der Düse (ring- oder schlitzförmig) bilden sich beim Extrudieren Platten oder Rohre aus dem thermoplastischen Gemisch, die sich dann durch Kalandrieren und/oder Verstrecken in Längs- und/oder Querrichtung bzw. durch Blasverformen in Flachfolien oder nahtlose Schlauchfolien umwandeln lassen. Soweit erforderlich, wird das Material beim Blasverformen, Kalandrieren oder Verstrecken (erneut) erhitzt. Die erfindungsgemäßen eßbaren Flach-
15 oder Schlauchfolien haben allgemein eine Dicke bzw. eine Wandstärke von 20 bis 120 μm , bevorzugt 30 bis 60 μm . Bei den Schlauchfolien nimmt die Wandstärke allgemein mit steigendem Innendurchmesser zu. Durch das Verstrecken oder Blasverformen gewinnt der Formkörper noch an mechani-
20 scher Festigkeit.

Der erfindungsgemäße Formkörper hat den besonderen Vorteil, daß er sich besonders umweltfreundlich ohne besondere Fäll- und Waschbäder oder irgendwelche sonstigen Bäder herstellen läßt. In dem Herstellungsverfahren
25 können die allgemein üblichen Vorrichtungen zum Mischen und Extrudieren, insbesondere Knetter und Ein- oder Zweisechneckenextruder, eingesetzt werden.

Bevorzugte Beispiele für die plastifizierbaren Biopolymere, für deren ebenfalls
30 plastifizierbare Spaltprodukte oder Derivate und für plastifizierbare synthetische Polymere sind thermoplastische Stärke, Stärkederivate (insbesondere

Stärkeester, speziell Stärkeacetate und -propionate; daneben auch Stärkeether, speziell Stärkealkylether), extrudierbare Gelatine und andere natürliche Eiweiße, wie Mais-, Weizen- und Raps-Protein, Casein und deren Derivate, Chitin und Chitosane, Alginsäuren und Alginat, Carrageenan (ein aus Meeresalgen gewonnenes Polysaccharid aus Galaktose), Dextran, Galaktomannane (aus Johannisbrotkernmehl, Guar-Gummi), Pektine (Polygalakturonsäuren und deren Methylester) und Polymilchsäure (= Polylactide). Für die erfindungsgemäßen Formkörper steht somit eine breite Auswahl an Ausgangsmaterialien pflanzlicher und tierischer Herkunft zur Verfügung. Kollagen ist nicht geeignet. Es steht auch nicht in gleichbleibender Qualität zur Verfügung. Der Anteil der Biopolymere bzw. seiner Spaltprodukte oder Derivate und/oder der synthetischen Polymere beträgt allgemein 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

Bevorzugt werden zwei oder mehrere der Ausgangsmaterialien gemeinsam verwendet. Sie werden zweckmäßig in einem Doppelschneckenextruder mit einem Weichmacher, einem Plastifizierungsmittel (= Gleitmittel), einem Härter (= Vernetzungsmittel) und gegebenenfalls einem Füllstoff bei höheren Temperaturen durch längeres Kneten gleichmäßig gemischt und plastifiziert.

Als Weichmacher kommen Glyzerin, Diglycerin, Sorbit, Sorbitester, Triglykol, Carboxymethylcellulose und andere lebensmittelrechtlich unbedenkliche, vorzugsweise bereits amtlich zugelassene Verbindungen in Frage. Der Anteil des Weichmachers beträgt allgemein 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

Als Plastifizier- oder Gleitmittel sind vor allem Pflanzenöle geeignet, insbesondere Sonnenblumen-, Raps-, Oliven- und Mohnöl. Daneben sind auch lebensmittelrechtlich unbedenkliche Verbindungen, wie Lecithine, Acetyl-citronensäure-triethylester, Sucroseester, Lactone (wie 12-Hydroxy-stearinsäure-lacton), Lactame und synthetische Triglyceride, verwendbar. Der Anteil an

Gleitmittel(n) beträgt allgemein 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

5 Als Härter oder Vernetzungsmittel lassen sich Karamel (karamelisierte Zucker, Maillose), Holzrauchkondensat, Zuckeraldehyde, Dialdehyde (besonders Glyoxal und Glutardialdehyd), Dicarbonsäuren (besonders aliphatische Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Adipinsäure und Bernsteinsäure), Dicarbonsäureanhydride (besonders Adipinsäure-essigsäure-anhydrid = Diacetyl-
10 adipat), Di- oder Triisocyanate (besonders Hexamethylendiisocyanat) und Di- oder Triepoxide, Polysaccharidaldehyde (besonders Dialdehydstärke, Dialdehydalgininsäure, Dialdehydpektinsäure, Dialdehydtraganthgummi und Dialdehydgummi arabicum) einsetzen. Allgemein sind als Vernetzungsmittel solche Verbindungen geeignet, die mindestens zwei reaktionsfähige Gruppen enthalten. Der Anteil an Vernetzungsmittel(n) beträgt allgemein 0,2 bis 30 Gew.-%,
15 bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

20 Für eßbare Folien, die z. B. zum Einwickeln von Kochschinken verwendet werden sollen und somit keiner starken mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sind, reichen relativ schwach wirkende Vernetzungsmittel aus, wie Dicarbonsäuren, Zuckeraldehyde (Mono- und Disaccharide) oder Karamel. Würstchenhüllen, die insbesondere beim Füllen einer stärkeren mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sind und auch den Brühprozeß unbeschadet über-
25 stehen müssen, sollten dagegen wesentlich stärker vernetzt sein, was sich besonders gut durch den Zusatz von mehreren Vernetzungsmitteln erreichen läßt. Dafür sind zusätzlich Dialdehyde, wie Glyoxal oder Glutardialdehyd, Di- oder Triisocyanate oder Di- oder Triepoxide heranzuziehen.

30 Zur Verstärkung der erfindungsgemäßen Formkörper kann das Gemisch gegebenenfalls noch Fasern, bevorzugt Holzzellstoff-Fasern oder Baumwoll-

Linters, und/oder Pigmente - insbesondere anorganische Pigmente wie Calciumcarbonat - enthalten.

5 Holzzellstoff-Fasern mit einer Länge von 0,2 bis 5 mm, vorzugsweise von 0,5 bis 2 mm, sind besonders geeignet. Der Anteil an Fasern beträgt zweckmäßig 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 und 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

10 Die zur Verstärkung dienenden kurzen Zellstoff-Fasern sind zwar nicht verdau-
bar, als Ballaststoffe jedoch verdauungsfördernd. Sie werden vorzugsweise durch Einsatz von Spezialdüsen in einer kompakten Mittelschicht angeordnet, d. h. in zwei faserfreie Schichten wird eine Schicht aus einem faserhaltigen Polymerbrei extrudiert. Möglich ist allerdings auch, die Fasern über den
15 gesamten Querschnitt zu verteilen, d. h. nur eine faserhaltige Polymer-
mischung zu extrudieren. Häufig ist es vorteilhaft, neben den Fasern noch Füllstoffe, wie Lederspäne, einzuarbeiten.

20 Als polymeres Ausgangsmaterial besonders bevorzugt sind Mischungen von thermoplastischer Stärke mit einem extrudierbaren Eiweiß, besonders bevorzugt Gelatine. Das Mengenverhältnis von Stärke zu Eiweiß beträgt dabei im allgemeinen 95 : 5 bis 5 : 95. Zur Verbesserung von Feuchte- und Thermo-
25 stabilität kann zusätzlich Chitosan oder Pektin in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamt-
gewicht der Polymermischung, zugesetzt werden. Eine noch weiter erhöhte mechanische Stabilität läßt sich erreichen, wenn die thermoplastische Stärke
30 ganz oder teilweise durch Stärkeacetat ersetzt wird. Durch Einkneten von 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 22 Gew.-%, Glycerin (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht) und 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, eines natürlichen Öls, z. B. Sonnenblumenöl, wird das Gemisch weich- und gleitfähig
eingestellt, um das Extrudieren zu vereinfachen.

Zum Härten werden in einer bevorzugten Ausführungsform 0,8 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, Karamel, und zusätzlich 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, einer Dicarbonsäure, wie Oxalsäure, Malonsäure oder Bernsteinsäure, eingemischt.

5

Für eßbare Wursthüllen ist der Zusatz von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 6 Gew.-% (bezogen auf Gesamtgewicht aller Komponenten) eines Dialdehyds, wie Glyoxal oder Glutardialdehyd, eines Diisocyanats, wie z. B. Hexamethylendiisocyanat, eines Diketens, eines Diepoxids, eines Lactams oder Lactons (z. B. Gluconsäure- δ -lacton), günstig. Die Mischung wird durch längeres Kneten bei 90 bis 170 °C, vorzugsweise bei 95 bis 150 °C, geschmolzen und gleichmäßig durchmischt. Die Schmelze kann dann entweder sofort extrudiert oder aber für eine spätere Verarbeitung granuliert werden.

15

Die eßbaren, nahtlosen Schläuche in einem Kaliberbereich von 16 bis 50, vorzugsweise 18 bis 30, werden zweckmäßig durch Extrudieren durch eine Ringdüse, gefolgt von einer Blasverformung, hergestellt. Das Flächenstreckverhältnis bei der Blasverformung liegt allgemein bei 1:5 bis 1:20, bevorzugt bei 1:6 bis 1:10, besonders bevorzugt bei etwa 1:8.

20

Die Schläuche können dann in einem nachfolgenden Verfahrensschritt innen oder innen und außen präpariert und damit in ihren Eigenschaften weiter modifiziert werden. Insbesondere kann hier eine Nachhärtung erfolgen, die sich sowohl mit Hilfe von ionisierender Strahlung, z. B. mit Röntgenstrahlung, bewirken läßt als auch mit den obengenannten Härtungs- und Vernetzungsmitteln. Diese können dann in Form von Lösungen oder Dispersionen appliziert werden. Die Schläuche werden dann (wie üblich) zwischen zwei Quetschwalzenpaaren im aufgeblasenen Zustand getrocknet. Daran schließt sich ein allgemein bekannter Konfektionierungsschritt an. In der Regel werden die Schläuche abschnittsweise aufgestockt und die dabei erhaltenen Raupen auf

25

30

üblichen Maschinen verarbeitet. Die nahtlosen Schlauchfolien eignen sich besonders als Wursthüllen, insbesondere für Würstchen. Die erfindungsgemäßen Formkörper sind daneben auch zum Verpacken von anderen Nahrungsmitteln geeignet, z. B. von Käse.

5

Die breite Basis von natürlichen Ausgangspolymeren, Zusatz- und Vernetzungssubstanzen ermöglicht außerdem eine sehr breite Variation der von Nahrungsmittelhüllen erwarteten Eigenschaften, so daß sich Formkörper exakt ganz spezifischen Anforderungen anpassen lassen, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen. Prozente sind Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben.

10

Beispiel 1

a) Herstellung thermoplastischer Stärke:

15

100 kg Kartoffelstärke wurden auf einen Wassergehalt von weniger als 0,3 % im Vakuum getrocknet und mit 50 kg Glycerin (99 %ig) in einem Knetzer bei 160 bis 190 °C geschmolzen und gut durchmischt; zur Aufhebung der Helixstruktur der Stärke wurde die Schmelze 2 h auf 170 °C gehalten; die Masse wurde danach extrudiert und granuliert. Beim anschließenden Lagern des Granulats blieb die Stärke in amorphem Zustand.

20

b) Abmischung und Herstellung einer Folie:

25

50 kg des Granulats unter a) (33,3 kg Stärke + 16,7 kg Glycerin) wurden versetzt mit:

25 kg extrudierbarer Gelatine (z. B. ®Rheinperle extra der Fa. Reinert, Erfstadt),

10 kg Holzzellstoff-Fasern,

2 kg Sorbit,

30

4 kg Malonsäure,

8 kg Sonnenblumenöl und

1 kg Karamel ([®]Smokez MB 12 der Fa. Red Arrow)

Das Gemisch wurde in einem Extruder bei 160 °C geschmolzen, gleichmäßig verteilt und durch eine 40 cm Breitschlitzdüse extrudiert, verstreckt (Streckverhältnis in Maschinenrichtung 1: 4, in Querrichtung 1:10), abgekühlt, auf 8 % Feuchtegehalt konditioniert und aufgewickelt. Die Eigenschaften der so hergestellten Folie sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

10	Gewicht	Dicke	Reißfestigkeit (trocken) N/mm ²		Reißdehnung in %		Quellwert
	g/m ²	µm	längs	quer	längs	quer	%
	42	35	28	18	15	22	180

15 Fleischprodukte, insbesondere gekochter Schinken, wurden mit dieser Folie eingeschlagen und mit einem Netz überzogen. Nach dem Kochen ließ sich das Netz problemlos entfernen. Der Kochschinken wurde dann mit der Folienumhüllung aufgeschnitten. Die Folie war sauerstoff- und rauchdurchlässig, aber wenig flüssigkeits- und fettdurchlässig.

20 Beispiel 2

40 kg teilacetylierte Stärke mit einem Substitutionsgrad von 2,2 ([®]Sconacell S der Fa. Buna Sow Olefinverbund, Schkopau),
 25 kg extrudierbare Gelatine ([®]Rheinperle extra),
 5 kg Chitosan ([®]SeaCure 142 der Fa. Protan),
 25 20 kg Glycerin,
 3 kg Karamel,
 2 kg Hexamethylen-diisocyanat und
 5 kg Sonnenblumenöl

30 wurden gut vermischt. Das Gemisch wurde bei einer Temperatur zwischen 170 und 180 °C geschmolzen, anschließend 30 min. auf 175 °C gehalten und

danach durch eine 80 cm Breitschlitzdüse als Folie extrudiert, verstreckt (längs 1:6, quer 1:8), thermofixiert, konditioniert (auf einen Feuchtegehalt von 10 %) und aufgewickelt. Die Eigenschaften der so hergestellten Folie sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

5

Gewicht	Dicke	Reißfestigkeit (trocken) N/mm ²		Reißdehnung in %		Quellwert
		längs	quer	längs	quer	
g/m ²	µm					%
48	40	35	24	12	26	168

10

Die Folie ist zum Umwickeln der unterschiedlichsten Fleischprodukte geeignet und kann mitverzehrt werden.

Beispiel 3

15

a) Herstellung thermoplastischer Stärke:

75 kg Kartoffelstärke wurden auf einen Wassergehalt von weniger als 0,3 % im Vakuum getrocknet, mit 25 kg Glycerin (99 %ig) versetzt und in einem Zweiwellenknetter bei 160 bis 190 °C geschmolzen und gut durchmischt. Die Schmelze wurde danach 2 h lang bei 175 °C gehalten, extrudiert und granuliert.

20

b) Abmischung und Herstellung eines Schlauches:

51 kg des Granulats unter a) wurden versetzt mit:

25

20 kg extrudierbarer Gelatine (®Rheinperle extra),
10 kg Chitosan (®SeaCure 142),
10 kg Sonnenblumenöl,
5 kg Malonsäure,
2 kg Glyoxal und
2 kg Karamel.

30

5 Dieses Gemisch wurde bei 175 °C in einem Extruder geschmolzen, durchmischt und durch eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 20 mm extrudiert; zwischen Düse und erster Umlenkwalze wurde der Schlauch durch Aufblasen längs und quer im Verhältnis 1:8 (bezogen auf die Fläche) verstreckt, abgekühlt, flachgelegt und aufgewickelt.

10 Im gewässerten Zustand hatte der Schlauch einen Platzdruck von 32 kPa und eine statische Dehnung bei 21 kPa von 23 mm. Die Wanddicke betrug 30 µm, das Gewicht 40 g/m². Die Raupen wurden auf einer automatischen Füllmaschine mit Würstchenbrät gefüllt, gebrüht, geräuchert und verpackt.

Beispiel 4

Eine Mischung aus

- 15 30 kg extrudierbarer Gelatine,
20 kg Stärkegranulat wie unter 3b),
20 kg teilacetylierter Stärke ([®]Sconacell S),
10 kg Glycerin,
10 kg Sonnenblumenöl,
20 5 kg Glyoxal und
5 kg Karamel

25 wurde aufgeschmolzen. Ein Drittel dieser Schmelze wurde dann in einem getrennten Extruder mit Holzzellstoff-Fasern einer Länge von 0,5 bis 1,5 mm vermischt. Mit Hilfe einer Spezialdüse mit einem Durchmesser von 18 mm wurde dann durch Coextrusion ein dreischichtiger Schlauch hergestellt, dessen innere und äußere Schicht faserfrei war, während die zentrale Schicht faserhaltig war. Die schlauchförmige Hülle enthielt 12 % Fasern, bezogen auf ihr Gesamtgewicht.

30

5 Zwischen Düse und Schlauchwalze wurde der Schlauch durch Aufblasen ver-
streckt, abgekühlt, konditioniert (10 Gew.-% Feuchtegehalt), aufgewickelt und
gerafft. Der Schlauch hatte im gewässerten Zustand einen Platzdruck von
36 kPa, eine statische Dehnung bei 21 kPa von 22 mm, eine Wandstärke von
32 μm und ein Gewicht von 38 g/m².

Die Raupen wurden auf automatischen Füllmaschinen mit Würstchenbrät
gefüllt, gebrüht und geräuchert.

10 Beispiel 5

Eine Schmelze wurde hergestellt aus

15 30 kg extrudierbarer Gelatine,
20 kg teilacetylierter Stärke,
10 kg Pektin,
20 kg Glycerin,
10 kg Olivenöl,
5 kg Glutardialdehyd und
5 kg CaCO₃

20

und zu einem Schlauch von Kaliber 20 extrudiert wie in Beispiel 3 beschrie-
ben. Er hatte die gleichen Eigenschaften wie der Schlauch gemäß Beispiel 3.

Beispiel 6:

25

50 kg Kartoffelstärke (nicht getrocknet) wurden mit
20 kg Wasser und
10 kg Glycerin

30

für 2 Stunden bei 100 bis 120 °C geknetet. Dabei verdampfte ein Großteil des
Wassers. Die erhaltene Masse wurde mit 10 kg Glycerin und 5 kg Glyoxal

gemischt und bei 140 °C wie oben beschrieben durch eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 20 mm extrudiert und blasverformt (Flächenstreckverhältnis: 1:6). Die Eigenschaften der so hergestellten Folie sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

5

Gewicht	Dicke	Reißfestigkeit (trocken) N/mm ²		Reißdehnung in %		Quellwert
		längs	quer	längs	quer	
g/m ²	µm					%
38	40	32	24	38	44	175

10

Patentansprüche

1. 5 Eßbarer Formkörper in Gestalt einer Flach- oder Schlauchfolie auf der Basis von plastifizierbaren Biopolymeren, seinen Spaltprodukten oder Derivaten und/oder synthetischen Polymeren aus natürlichen Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfahren mit den folgenden Stufen hergestellt ist:
- 10 a) Vermischen der Biopolymere, seiner Spaltprodukte oder Derivate und/oder der synthetischen Polymere mit mindestens einem eßbaren Weichmacher, mindestens einem Gleitmittel und mindestens einem Vernetzungsmittel,
- b) 15 Aufschmelzen des so erhaltenen Gemisches zu einer thermoplastischen Masse,
- c) Extrudieren dieser Masse und
- d) Kalandrieren und/oder Verstrecken oder Blasverformen des bei der Extrusion erhaltenen Produkts zu dem eßbaren Formkörper.
2. 20 Formkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das plastifizierbare Biopolymer, das daraus gewonnene, ebenfalls plastifizierbare Spaltprodukte bzw. das plastifizierbaren synthetischen Polymer thermoplastische Stärke, ein Stärkederivat, ein extrudierbares natürliches Protein, Casein oder ein Caseinderivat, Chitin, Chitosan, Alginsäure, Alginat, Carrageenan, Dextran, Galaktomannan, Pektin oder Polymilchsäure ist.
- 25 3. Formkörper gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an plastifizierbarem Biopolymer, seinen Spaltprodukten oder Derivaten und synthetischen Polymeren aus natürlichen Monomeren 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, beträgt.
- 30

4. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher Glycerin, Diglycerin, Sorbit, Sorbitester, Triglykol oder Carboxymethylcellulose ist.
- 5 5. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Weichmacher(n) 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, beträgt.
- 10 6. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Pflanzenöl, wobei Sonnenblumen-, Raps-, Oliven- und Mohnöl bevorzugt sind, oder ein Lecithin, Acetylcitronensäuretriethylester, ein Sucroseester, ein Lacton, ein Lactam oder ein synthetisches Triglycerid ist.
- 15 7. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Gleitmittel(n) 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, beträgt.
- 20 8. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel Karamel, ein Holzrauchkondensat, ein Zuckeraldehyd, ein Dialdehyd, eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid, ein Di- oder Triisocyanat, ein Di- oder Triepoxid oder ein Polysaccharidaldehyd ist.
- 25 9. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Vernetzungsmittel(n) 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, beträgt.
- 30

10. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, daß er Fasern, bevorzugt Holzzellstoff-Fasern oder Baumwoll-Linters, enthält.
- 5 11. Formkörper gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Holzzellstoff-Fasern eine Länge von 0,2 bis 5 mm, vorzugsweise von 0,5 bis 2 mm, haben.
- 10 12. Formkörper gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Fasern 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 und 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, beträgt.
- 15 13. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er Pigmente enthält.
14. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß seine Dicke bzw. Wandstärke 20 bis 120 μm , bevorzugt 30 bis 60 μm , beträgt.
- 20 15. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er drei Schichten umfaßt und nur die zentrale Schicht Fasern enthält.
- 25 16. Formkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß er nachgehärtet ist.
- 30 17. Verwendung des Formkörpers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zum Verpacken von Nahrungsmitteln, bevorzugt von Fleisch- oder Wurstwaren, besonders bevorzugt als nahtlose Wursthülle.

Zusammenfassung:

Essbare Formkörper, insbesondere Flach- und Schlauchfolien

5 Die Erfindung betrifft essbare Formkörper in Gestalt einer Flach- oder Schlauchfolie auf der Basis von plastifizierbaren Biopolymeren, seinen Spaltprodukten oder Derivaten und/oder synthetischen Polymeren aus natürlichen Monomeren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß man sie nach einem Verfahren mit den folgenden Stufen herstellt:

10

- a) Vermischen der Biopolymere, seiner Spaltprodukte oder Derivate und/oder der synthetischen Polymere mit mindestens einem essbaren Weichmacher, mindestens einem Gleitmittel und mindestens einem Vernetzungsmittel,
- b) Aufschmelzen des so erhaltenen Gemisches zu einer thermoplastischen
- 15 Masse;
- c) Extrudieren dieser Masse und
- d) Kalandrieren und/oder Verstrecken oder Blasverformen des bei der Extrusion erhaltenen Produkts zu dem essbaren Formkörper.

15

20

Die erfindungsgemäßen Formkörper eignen sich zum Verpacken von Nahrungsmitteln, wie Wurst und Kochschinken. Insbesondere eignen sie sich als nahtlose Wursthüllen.

25